



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **08323860 A**(43) Date of publication of application: **10 . 12 . 96**

(51) Int. Cl.

B29C 63/42
B32B 1/08
C08F299/04
C08L 67/06

(21) Application number: **07160031**(22) Date of filing: **01 . 06 . 95**(71) Applicant: **SHOWA HIGHPOLYMER CO
LTD SHOWA DENKO KK**(72) Inventor: **OTANI KAZUO
YAMAMOTO TOMIO
YOSHIDA HARUO
IMAI TSUNEO**(54) **METHOD FOR COATING OR REPAIRING INNER
SURFACE OF TUBULAR MOLDING**

(57) Abstract:

PURPOSE: To coat the inner surface of a tubular molding with a photo-setting composite material compsn. rich in storage stability, gentle in the restriction of the kind of a filler, having the degree of freedom in coating thickness even if a heat source is not used and capable of being cured by permeable light of a long wavelength.

CONSTITUTION: One surface of a cylindrical object is

covered with a stretchable resin film transparent within a wavelength region of 390nm or more. A photo-setting composite material impregnated with a resin compsn. consisting of an unsaturated polyester resin and/or a vinyl ester resin (A), 0-50PHR of an inorg. filler (B) and 0.1-20PHR of a photopolymerization initiator (C) active within a wavelength range of 390-1200nm is expanded to be bonded to the inner surface of a tubular molded object under pressure and irradiated with light through the inside film to be cured.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-323860

(43)Date of publication of application : 10.12.1996

(51)Int.Cl.

B29C 63/42
B32B 1/08
C08F299/04
C08L 67/06

(21)Application number : 07-160031

(71)Applicant : SHOWA HIGHPOLYMER CO LTD
SHOWA DENKO KK

(22)Date of filing : 01.06.1995

(72)Inventor : OTANI KAZUO
YAMAMOTO TOMIO
YOSHIDA HARUO
IMAI TSUNEO

(54) METHOD FOR COATING OR REPAIRING INNER SURFACE OF TUBULAR MOLDING

(57)Abstract:

PURPOSE: To coat the inner surface of a tubular molding with a photo-setting composite material compsn. rich in storage stability, gentle in the restriction of the kind of a filler, having the degree of freedom in coating thickness even if a heat source is not used and capable of being cured by permeable light of a long wavelength.

CONSTITUTION: One surface of a cylindrical object is covered with a stretchable resin film transparent within a wavelength region of 390nm or more. A photo-setting composite material impregnated with a resin compsn. consisting of an unsaturated polyester resin and/or a vinyl ester resin (A), 0-50PHR of an inorg. filler (B) and 0.1-20PHR of a photopolymerization initiator (C) active within a wavelength range of 390-1200nm is expanded to be bonded to the inner surface of a tubular molded object under pressure and irradiated with light through the inside film to be cured.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-323860

(43) 公開日 平成8年(1996)12月10日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 2 9 C 63/42		9446-4F	B 2 9 C 63/42	
B 3 2 B 1/08			B 3 2 B 1/08	
C 0 8 F 299/04	M R R		C 0 8 F 299/04	M R R
C 0 8 L 67/06	M S C		C 0 8 L 67/06	M S C

審査請求 未請求 請求項の数3 F D (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平7-160031

(22) 出願日 平成7年(1995)6月1日

(71) 出願人 000187068

昭和高分子株式会社

東京都千代田区神田錦町3丁目20番地

(71) 出願人 000002004

昭和電工株式会社

東京都港区芝大門1丁目13番9号

(72) 発明者 大谷 和男

埼玉県熊谷市久保島673-8

(72) 発明者 山本 富生

埼玉県本庄市四方田13番地

(72) 発明者 吉田 晴雄

東京都町田市成瀬台1-12-7

(74) 代理人 弁理士 菊地 精一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 管状成形体の内面の被覆またはその補修方法

(57) 【要約】

【目的】 貯蔵安定性に富み、充填材の種類の制限がゆるく、熱源を用いなくとも被覆厚さも自由度がある用に透過性のある長波長の光で硬化可能な光硬化性複合材料組成物による管状成形体の内面被覆方法の開発。

【構成】 筒状体の1面が、390nm以上の波長領域で透明である伸長性樹脂フィルムでカバーされており、

(A) 不飽和ポリエステル樹脂及び／またはビニルエステル樹脂、(B) 無機充填材：0～50PHR及び

(C) 390～1200nmの波長で活性な光重合開始剤組成物：0.1～20PHRからなる樹脂組成物を含浸した光硬化性複合材料をふくらませ、管状成形体内面に圧着後、内側のフィルムを通して光照射し硬化させる管状成形体内面の被覆方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 筒状体の1面が、390nm以上の波長

(A) 不飽和ポリエステル樹脂及び／またはビニルエステル樹脂

(B) 無機充填材

0～50PHR

(C) 390～1200nmの波長で活性な光重合開始剤組成物

0.1～20PHR

からなる樹脂組成物を含浸したフェルト状または織物状の筒状体の光硬化性複合材料を、該筒状体をふくらませて管状成形体内面に圧着後、内側のフィルムを通して光照射し硬化させることを特徴とする管状成形体内面の被

$$D^+ \cdot (R_1, R_2, R_3, R_4) B^- \dots\dots\dots (1)$$

(式中 D^+ は近赤外光領域に吸収を示す陽イオンであり、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 はそれぞれ独立して、アルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シリル基、複素環基、ハロゲン原子、置

$$Z^+ \cdot (R_5, R_6, R_7, R_8) B^- \dots\dots\dots (2)$$

(式中 Z^+ は任意の陽イオンであり、ナトリウム、カリウム、リチウム、マグネシウム、カルシウムなどの金属イオン、4級アンモニウムイオン、4級ピリジニウムイオン、4級キノリニウムイオン、ジアゾニウムイオン、テトラゾリウムイオン、フォスフォニウムイオン、(オキソ)スルフォニウムイオン、ハロゲニウムイオンなどであり、 R_5 、 R_6 、 R_7 及び R_8 はそれぞれ独立してアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シリル基、複素環基、ハロゲン原子、置換アルキル基、置換アリール基、置換アラルキル基、置換アルケニル基、置換アルキニル基または置換シリル基を示す。)に示される4級ホウ素塩の組み合わせからなる近赤外光重合開始剤組成物である請求項1記載の管状成形体内面の被覆方法。

【請求項3】 端部を閉鎖した筒状体の光硬化性複合材料に空気を吹き込みふくらませ、筒状成形体の内面に圧着させた後、390～1200nmを含む波長の光で該複合材料を硬化させる請求項1記載の管状成形体内面の被覆方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業状の利用分野】本発明は、コンクリートパイプ、スチールパイプ等の管状成形体内面を不飽和ポリエステル樹脂等の、繊維(フェルトまたは織物)強化硬化性の成形材料をパイプ内面に圧着し、390～1200nmの波長の光で該成形材料を硬化させることにより、パイプ内面を被覆するかあるいは補修する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】気体、液体あるいは粉粒体の輸送は、タンカー等の海上輸送を除き、短距離は勿論、相当の長距離であってもパイプラインによってなされることがほとんどである。パイプラインの材料としては、コンクリート、スチール、ステンレススチール、プラスチック等が

領域で透明であり、かつ含浸樹脂組成物に侵されない伸長性樹脂フィルムでカバーされており、

覆方法。

【請求項2】 光重合開始剤が可視光重合開始剤と近赤外光重合開始剤からなり、近赤外光重合開始剤が一般式

$$(1)$$

換アルキル基、置換アリール基、置換アラルキル基、置換アルケニル基、置換アルキニル基または置換シリル基を示す。)に示される4級ホウ素塩系陽イオン染料及び一般式(2)

$$(2)$$

等広範なユーテリティーの供給のために使用されており、我々の生活上欠くべからざるものになっている。しかし、たとえば原油輸送ではスチールパイプが主に使用されているが、石油に含まれる腐食性不純物や迷走電流によってパイプの腐食が発生し、原油が漏洩する場合がある。また上水道や下水道ではコンクリートヒューム管が主に使用されているが、長期間の埋設使用による外的圧力による物理的破損のほか、特に下水道では硫酸還元菌等による汚物等の分解に伴う亜硫酸ガスの発生及びいおう酸化菌による硫酸イオンの発生でコンクリートパイプ内面からの腐食、老朽化が問題となっており、新設管の耐食性の向上対策とともに、既設管の効率的な補修方法の開発も急がれる問題である。

【0003】新設管の耐食性の向上及び既設管の局部的腐食の補修のために、パイプ内部をたとえばビグなどを用いて耐食コーティングやライニングを施すことも行われているが、このような延命策をとっても限度があり、また配管強度を補うものとはならない。強度及び耐久性を勘案して耐食性のあるプラスチックパイプを老朽管中に新たに挿入する方法があるが、既設管の補修には大きな工事上の制約を伴うとともにコスト的にも問題がある。

【0004】現在最も注目されている現場施工が可能な補修方法として、あらかじめエンドレスの筒状に仕上げられた熱硬化性樹脂含浸のFRP性のプリプレグを老朽管内に圧着し、熱水または熱風で硬化させる方法(P. Chaneliere, U. Bultjer, Die grabenlose Sanierung von Abwasserleitungen. Ein interessantes Einsatzgebiet für ungesättigte Polyesterharze. Composites 3, 18 (1992)、D. Johnson et al., 45th SPI, 12-D (1990)、特公平1-153

74号公報等)がある。この方法で使用されるブリブレグは、含浸樹脂組成物に侵されることのない伸長性のあるフィルムの片面にチョップドストランドマット、スワールマット、不織布等の強化繊維を貼合した筒状フェルトあるいは筒状繊維物に不飽和ポリエステル樹脂、ビニルエステル樹脂、あるいはエポキシ樹脂を含浸させた複合材料であって、筒状繊維体の先端を閉じ、伸長性フィルムをその内面になるように管内で反転させながら水圧あるいは空気圧等で管壁に圧着し、然る後内面を熱水または熱風を吹き込むことにより複合材料を硬化させる方法である。この方法によれば筒状繊維体は柔軟であるため、現場施工が可能で、また管壁に圧着した状態で硬化するため、防食効果のほかに補強効果も兼ねた性能を有するが、有機過酸化物を配合したラジカル硬化型の熱硬化性樹脂あるいは硬化剤を配合したエポキシ樹脂を使用しているため、ブリブレグとしての可使用時間または貯蔵安定性が短い欠点を有する。更に硬化のためには多量の熱媒体並びに多量の熱量を要する等の問題がある。

【0005】またガラス繊維またはガラスマットに不飽和ポリエステル樹脂を含浸させた管状複合材料を用いて紫外線を硬化手段として使用する方法 (Kunststoffe German Plastics, 83 (10), 55 (1993)) も検討されている。この方法による時は熱媒体及び熱量は不要となる反面、防食性を向上させるためにFRP層を厚くすると紫外線が透過しにくくなり、硬化不足を引き起こし易くなるか、もしくは硬化速度の違いからクラックが発生しやすくなり、耐

(A) 不飽和ポリエステル樹脂及び／またはビニルエステル樹脂 (以下これらを樹脂等という。)

(B) 無機充填材

(C) 390～1200nmの波長で活性な光重合開始剤組成物

からなる樹脂組成物を含浸したフェルト状または織物状の筒状体の光硬化性複合材料を、該筒状体をふくらませて管状成形体内面に圧着後、内側のフィルムを通して光



(式中 D^+ は近赤外光領域に吸収を示す陽イオンであり、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 はそれぞれ独立して、アルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シリル基、複素環基、ハロゲン原子、置



(式中 Z^+ は任意の陽イオンであり、ナトリウム、カリウム、リチウム、マグネシウム、カルシウムなどの金属イオン、4級アンモニウムイオン、4級ピリジニウムイオン、4級キノリニウムイオン、ジアゾニウムイオン、テトラゾリウムイオン、フォスフォニウムイオン、(オキソ)スルフォニウムイオン、ハロゲンニウムイオンなどであり、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 はそれぞれ独立してアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シリル基、複素環基、ハロゲン原

食性を低下させる欠点を有する。更に紫外線透過性を確保するためには、特定のフィラーを少量しか添加できないため硬化物の寸法安定性やコストの面で制約が伴ってくる。

【0006】このように従来の熱硬化型の樹脂組成物では、ブリブレグとしての可使用時間あるいは貯蔵安定性に問題があり、更に現場施工を行う場合にも均一な硬化を行うためには多量の熱媒体を確保することが必要となるため、施工できるパイプの長さ、パイプ径等におのずと制限があった。一方紫外線硬化型の樹脂組成物では前記熱硬化型樹脂組成物を使用する場合に不可欠な大型の熱源、あるいは熱分布を均一化させるための補助設備などを必要としないものの、紫外線硬化性を前提とする以上、おのずと厚さ及び硬化性樹脂に制限があり、耐食に必要なFRP層の厚さを確保することが困難であった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、貯蔵安定性に富み、充填材の種類の制限が厳しくなく、熱源を用いなくとも被覆厚さも自由度があるように透過性のある長波長の光で硬化可能な光硬化性複合材料組成物による管状成形体の内面被覆方法の開発を目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、①筒状体の1面が、390nm以上の波長領域で透明であり、かつ含浸樹脂組成物に侵されない伸長性樹脂フィルムでカバーされており、

0～50PHR

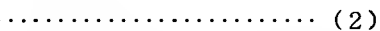
0.1～20PHR

照射し硬化させる管状成形体内面の被覆方法。

②光重合開始剤が可視光重合開始剤と近赤外光重合開始剤からなり、近赤外光重合開始剤が一般式(1)



換アルキル基、置換アリール基、置換アラルキル基、置換アルケニル基、置換アルキニル基または置換シリル基を示す。)に示される4級ホウ素塩系陽イオン染料及び一般式(2)



子、置換アルキル基、置換アリール基、置換アラルキル基、置換アルケニル基、置換アルキニル基または置換シリル基を示す。)に示される4級ホウ素塩の組み合わせからなる近赤外光重合開始剤組成物である管状成形体内面の被覆方法。③端部を閉鎖した筒状体の光硬化性複合材料に空気を吹き込みふくらませ、筒状成形体の内面に圧着させた後、390～1200nmを含む波長の光で該複合材料を硬化させる管状成形体内面の被覆方法を開発することにより上記の目的を達成した。

【0009】本発明に使用される熱伸長性樹脂フィルムとしては、390nm以上の波長領域、好ましくは740nm以上、さらに好ましくは780nm以上の波長領域における透明性に優れたものであり、含浸樹脂組成物に侵されず更に該樹脂に含まれるモノマー類を透過せず、所望する柔軟性とフィルムの熱伸長性を有するものであれば良い。モノマー類の種類によって異なるが、例えば厚さとしては従来の複合材料組成物に使用されていたものと同様に100μm位までのポリアミド、飽和ポリエステル、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリフッ化ビニリデン、ポリウレタン、ビニロン、部分鹼化エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-ビニルアルコール共重合体、可塑性ポリビニルアルコール等が使用できる。ここで言うフィルムとは、予めフィルムに成形されていても良いし、または上記樹脂を吹きつけまたは塗装して塗膜（被覆）としたものでも良い。本発明では、これら両者を含めてフィルムという。

【0010】本発明に使用する樹脂等のうち、その原料として用いられる不飽和ポリエステルとしては、公知の方法により製造されるもので良く、具体的には無水フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、テトラヒドロフタル酸、アジピン酸、セバチン酸等の活性不飽和結合を有していないジカルボン酸とフマル酸、無水マレイン酸、マレイン酸、イタコン酸等の活性不飽和結合を有しているジカルボン酸を成分とし、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジブロピレングリコール、1, 2-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジオール、シクロヘキサン-1, 4-ジメチタノール、ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物、ビスフェノールAのプロピレンオキサイド付加物等の多価アルコールをアルコール成分として得られるものである。

【0011】またビニルエステルとしては、公知の方法により製造されるものであり、エポキシ樹脂とアクリル酸またはメタクリル酸を成分として得られるエポキシ

(メタ)アクリレート、あるいは飽和ジカルボン酸及び/または不飽和ジカルボン酸と多価アルコールから得られる末端カルボキシル基のポリエステルに α 、 β -不飽和カルボンエステル基を含有するエポキシ化合物を反応させて得られるポリエステル(メタ)アクリレートである。原料としてのエポキシ樹脂としては、ビスフェノールAジグリシジルエーテル及びその高分子量同族体、ノボラック型ポリグリシジルエーテル類等が挙げられる。

【0012】飽和ジカルボン酸としては、活性不飽和基を有していないジカルボン酸、例えばフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、テトラヒドロフタル酸、アジピン酸、セバチン酸等が挙げられる。活性不飽和基を有しているジカルボン酸としては、例えばフマル酸、マレイ

ン酸、無水マレイン酸、イタコン酸等が挙げられる。多価アルコールとしては、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジブロピレングリコール、1, 2-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジオール、シクロヘキサン-1, 4-ジメチタノール、ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物、ビスフェノールAのプロピレンオキサイド付加物等の多価アルコールが挙げられる。 α 、 β -不飽和カルボン酸エステル基を含有するエポキシ化合物としては、グリシジルメタクリレートが代表例として挙げられる。

【0013】樹脂等に用いる不飽和ポリエステルあるいはビニルエステルは、不飽和度の高いものが好ましく、不飽和基当量(不飽和基1個当りの分子量)が100~800程度のものを樹脂等100重量部中、30~90重量部用いる。不飽和基当量が100未満のものは合成ができず、不飽和基当量が800を超えると高硬度の硬化物が得られない。樹脂等中の不飽和ポリエステルまたはビニルエステル量が30重量部未満では、硬化性、成形性が低下し、90重量部を超える場合には、高硬度の硬化物が得られない。

【0014】本発明の樹脂等に配合されるスチレンモノマーは、FRP成形材料を製造する際に繊維強化材及びフィラーとの混練性、含浸性を高め、且つ成形製品の硬度、強度、耐薬品性、耐水性等を向上させるために重要であり、不飽和ポリエステル樹脂またはビニルエステル樹脂100重量部中10~70重量部、好ましくは15~50重量部使用される。使用量が10重量部未満では、硬化性が劣り、70重量部を超える量では、高硬度の製品が得られず、耐熱性が不足し、FRP材料として好ましくない。この場合スチレンモノマーの一部を、クロルスチレン、メチルメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート等の他の重合性モノマーを本発明の主旨を損なわぬ範囲で代替し、使用することも可能である。

【0015】本発明の含浸樹脂組成物に必要なに応じて使用される無機充填材は、例えば炭酸カルシウム、タルク、クレイ、ガラス粉、シリカ、水酸化アルミニウム、硫酸バリウム、酸化チタン等の公知のものが使用される。むしろこれらの無機充填材を組合せて使用することもでき、その使用量は樹脂100重量部に対して0~50重量部、好ましくは0~40重量部である。充填材が50重量部より多い場合は、含浸性が低下し、泡が残り易く、また成形時の流動性に乏しくなり、型に密着させることが困難となる。

【0016】また本発明では、増粘剤を併用しても良く、例えば酸化マグネシウム、水酸化マグネシウム、酸化カルシウム、水酸化カルシウム等のアルカリ土類金属

10

20

30

40

50

化合物、アルミニウムアルコラートのような有機金属化合物、トリイレンジイソシアナート、キシリレンジイソシアナート、ヘキサメチレンジイソシアナート、ジフェニルメタンジイソシアナート等のイソシアナート類を樹脂等 100 重量部に対して 0.5~10 重量部用いる。増粘剤量が 0.5 重量部未満では、実質的に増粘の効果が少なく、一方 10 重量部を超える量を使用すると極度に高粘度になりシートの製造が困難となる。

【0017】この他、本発明ではさらに低収縮化剤を併用することも可能である。低収縮化剤としては、公知の例えばポリスチレン、ポリ酢酸ビニル、ポリメチルメタクリレート、ポリエチレン等が使用でき、その使用量は樹脂等 100 重量部に対して 0~20 重量部、好ましくは 0~15 重量部である。低収縮剤の使用量が 20 重量部を超える量では、粘度が高くなりすぎて、成形性が低下すると共に、低収縮化剤の種類によっては硬化物の耐薬品性が低下する。

【0018】本発明で使用される光重合開始剤組成物としては、390~1200 nm の波長の光で重合を開始し得るものであればなんら制限なく、公知のものが使用可能である。光重合開始剤として殊に好適に使用されるものとしては、一般に可視光重合開始剤と呼ばれる可視光領域で重合を開始し得る光重合開始剤と、740 nm 以上、好ましくは 780 nm 以上の近赤外領域に感光性を示す近赤外光重合開始剤と呼ばれる光重合開始剤との組合せによるものである。近赤外重合開始剤を使用する



(式中 D^+ は近赤外光領域に吸収を示す陽イオンであり、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 はそれぞれ独立して、アルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シリル基、複素環基、ハロゲン原子、置



(式中 Z^+ は任意の陽イオンであり、ナトリウム、カリウム、リチウム、マグネシウム、カルシウムなどの金属イオン、4級アンモニウムイオン、4級ピリジニウムイオン、4級キノリニウムイオン、ジアゾニウムイオン、テトラゾリウムイオン、フォスフォニウムイオン、(オキソ)スルフォニウムイオン、ハロゲニウムイオンなどであり、 R_5 、 R_6 、 R_7 及び R_8 はそれぞれ独立してアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シリル基、複素環基、ハロゲン原子、置換アルキル基、置換アリール基、置換アラルキル基、置換アルケニル基、置換アルキニル基または置換シリル基を示す。)で示される4級ホウ素塩の組合せからなる近赤外光重合開始剤組成物を併用することが好ましい。

【0020】本発明で使用される一般式(1)の4級ホウ素塩系陽イオン染料は、特開平6-75374号公報に記載されているものであるが、ここに簡単に説明する。ここで用いられる一般式(1)の陽イオン染料にお

ことにより、必要に応じて無機充填材を使用しても、光の透過性が優れているため、厚みのある硬化物を得ることが可能であり、使用する光の安全性、経済性にも優れている。390 nm以上の波長領域に感光性を有する可視光重合開始剤としては、例えば、山岡ら、表面、27(7)、548(1989)、佐藤ら、第3回 ポリマ—材料フォーラム要旨集、1BP18(1994)に記載のカンファーキノ、ベンジル、トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキシド、メチルチオキサントン、ビスペンタジエニルチタニウム—ジ(ペンタフルオロフェニル)あるいは特定の色素の有機ボレート塩等の単独での可視光重合開始剤の他、有機過酸化物/色素、ジフェニルヨードニウム塩/色素、ビイミダゾール/ケト化合物、メルカプトベンズチゾール/チオピリリウム塩、金属アレーン/シアニン色素の他、特公昭45-37377号公報に記載のヘキサアリアルビイミダゾール/ラジカル発生剤等の公知の複合開始剤系を挙げることができる。

【0019】これと併用される近赤外光重合開始剤としては、740 nm以上、好ましくは780 nm以上の近赤外領域に感光性を示すものであれば良い。例えば特開平3-111402号公報、同179003号公報、特開平4-80204号公報、同146905号公報、同261405号公報、同261406号公報、特開平5-59110号公報、同164619号公報等に記載の化合物が挙げられる。特に、一般式(1)、

換アルキル基、置換アリール基、置換アラルキル基、置換アルケニル基、置換アルキニル基または置換シリル基を示す。)で示される4級ホウ素塩系陽イオン染料及び一般式(2)、

いて、陽イオン(D^+)として好ましいものとしては、例えばシアニン、キサントン、オキサジン、チアジン、ジアリルメタン、トリアリルメタン、ピリリウム系陽イオン染料の陽イオン等があげられる。かかる陽イオンの代表例としては、例えば表1に示すようなものがあげられる。

【0021】

【表1】

【0022】一般式(1)で示される4級ホウ素塩系陽イオン染料と一般式(2)で示される4級ホウ素塩系との組成比は、重量比で1:500~50:1、好ましくは1:100~5:1である。

【0023】可視光重合開始剤と近赤外光重合開始剤との組成比は、重量比で0.1:5~5:1、好ましくは、0.5:5~3:1である。可視光重合開始剤と近赤外光重合開始剤の比が0.1:5未満では、表面の硬化が不充分である。一方、前記比が5:1を超える量では、近赤外光重合開始剤の絶対量が不足するため、内部

10

20

30

40

50

の硬化が不十分になる。これらの光重合開始剤組成物の使用量は、樹脂等100重量部に対して0.1~20重量部、好ましくは0.5~15重量部である。光重合開始剤組成物の使用量が0.1重量部未満では、重合が不十分になり易く、また20重量部を超える量では、硬化物の強度が不足する。

【0024】これら樹脂等、光重合開始剤組成物及び必要に応じて配合される無機充填材からなる樹脂組成物はフェルト状または織物状、好ましくはフェルト状の筒状体中含浸せしめて用いられる。この筒状体は、ガラス繊維、ポリエステル繊維、ポリエチレン繊維、ポリプロピレン繊維、アクリル繊維等の公知の材料をフェルトまたは織物としたものであり、これに樹脂組成物を含浸したのち、その片面を390nm以上の波長領域で透明なポリウレタン樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン等の含浸樹脂組成物で犯されない材料で被覆したものが使用される。フェルトの場合、厚さ2~20mmであり、例えば「コーティングフェルト」（日本バルカー工業（株）製）、あるいは「プレーンフェルト」（市川毛織（株）製）を使用することができる。

【0025】本発明の成形方法に使用される光源としては、390~1200nmの波長領域の光を出す光源であれば良く、例えば照明用ランプ、ハロゲンランプ、白熱灯、赤外線ランプ等を使用することができる。照射時間としては、光源の有効波長領域、出力、照射距離、成形材料の厚さ等が異なるため、一概に規定できないが、0.01~1時間、好ましくは、0.05~0.5時間である。硬化時間が0.01時間未満でも用途によっては表面がタックフリーの状態、完全硬化を炉中の加熱硬化で補うことは可能であるが、しばしば内部が未硬化の状態が存在することから好ましくない。一方1時間を超える照射時間では、非経済的である。

【0026】本発明の筒状体の光硬化性複合材料組成物は使用に際し、例えば一方の端を封じた後、フィルムが内側になるように筒状体に空気などを吹き込むことによりふくらませ被覆するパイプ内壁に密着させ、光を照射して複合材組成物を硬化させる。筒状体に対するフィルムのカバーは内面あるいは外面のいずれであっても構わないが、施工の容易さから筒状体を反転させながら密着させることが有利なことが多いのでフィルムは筒状体の外側にある方が好ましい。

【0027】

【作用】従来の紫外線硬化性重合開始剤を含む樹脂組成物においては、紫外線が短波長光であるため充填材、補強材等の影響を強く受け、その影となる部分は反応を開始しないためその種類及び添加量などに制限があった。また加熱硬化型の樹脂組成物は貯蔵安定性に問題があるほか、現場施工に際し熱源などに制限があった。これに対し本発明の筒状の光硬化性複合材料組成物は、従来の紫外線硬化型または加熱硬化型の複合材料と異なり、3

90~1200nmの波長領域で活性可能な光重合開始剤組成物を用いる点にある。該光重合開始剤組成物は、可視光重合開始剤と近赤外光重合開始剤を組合せた重合開始剤組成物を用いているおり、この樹脂組成物をフェルト状または織物状の筒状体中含浸させているので、パイプ内壁に対し簡単に密着が可能で、かつこのまま容易に硬化でき、厚みのある複合材料組成物から厚みのあるコーティングまたはライニングのための硬化物を得ることが可能であり、使用する光の安全性、経済性にも優れている。

【0028】

【実施例】以下に示す合成例、製造例、実施例、比較例により、本発明の内容を詳細に説明するが、各例中の「部」、「%」は重量基準を示す。

【合成例1】（不飽和ポリエステル樹脂UP-1の合成）

攪拌機、還流冷却器、窒素ガス導入管、温度計を付した40リットルの反応容器中に、ネオペンチルグリコール40モル、ジエチレングリコール60モル、イソフタル酸45モル、フマル酸55モルを仕込み、常法に従い200℃で酸価が15となるまで反応させた。その後ヒドロキノンを、得られた不飽和ポリエステル100部に対して0.015部添加して160℃に冷却後、スチレンモノマーを樹脂に対して35%となるように混合して、不飽和ポリエステル樹脂（UP-1）を得た。

【0029】【合成例2】（ビニルエステル樹脂VE-1の合成）

攪拌機、ガス導入管、還流冷却器、温度計を付した反応装置に、エポコート828（油化シェル社製エポキシ樹脂、エポキシ当量189）を1当量（189g）、ビスフェノールAをエポキシ基に対し0.5当量、トリエチルアミン0.3部を仕込み、窒素雰囲気下で150℃で2時間反応させた。その後110℃まで冷却後、エポキシ1当量に対しメタクリル酸を1当量（86g）、トリス（ジメチルアミノメチル）フェノール0.3部、ヒドロキノロン0.03部、スチレンモノマーを全投入量の1/4仕込み、空気を吹き込みながら110~130℃で3~4時間反応させ、酸価が5以下になった時点で反応を終了した。その後残りの3/4のスチレンモノマーを加え、全スチレンモノマー量が35%となるようにしてビニルエステル樹脂VE-1とした。

【0030】【実施例1】合成例1で得た不飽和ポリエステル樹脂（UP-1）100部、光重合開始剤1, 1, 5, 5-テトラキス（p-ジメチルアミノフェニル）-2, 4-ペンタジエニル・トリフェニルn-ブチルポレート（昭和電工（株）製、以下IRBと略す）0.1部、テトラn-ブチルアンモニウム・トリフェニルn-ブチルポレート（昭和電工（株）製、以下P3Bと略す）0.5部、2, 2'-ビス（o-クロロフェニル）-4, 5, 4', 5'-テトラフェニル-1, 2'

ービミダゾール（和光純薬（株）製、以下B I mと略す）0.5部、2-メルカプトベンズチアゾール（和光純薬（株）製、以下MBTと略す）0.5部、撹拌剤としてアエロジル200（日本アエロジル（株）製）0.8部を混合し、光硬化性樹脂組成物とした。次にこの光硬化性樹脂組成物100部に対して、片面に透明なポリウレタンで被覆、固定されたポリエステル繊維製の10mm厚のフェルト様織物（商品名：コーティングフェルト、日本バルカー工業（株）製）10部の割合で、フェルト層にローラーで含浸、脱泡させて、厚さ10mmの光硬化性複合材料とした。この光硬化性複合材料を、ポリウレタン被覆面から近赤外線を含む光線を照射する近赤外線放射ランプ（アールディエス（株）社製、ALF-10、1KW）で30cmの距離で光照射したところ、17分で裏面まで完全に硬化した。硬化物のパーコール硬度（タイプ934-1を使用）、強度をJ I S K 6911に準じて測定した。またこの光硬化性複合材料は、24℃の暗所環境下で3ヶ月放置しても安定であり、初期と同様の硬化性を示した。それらの結果を表2に示した。

【0031】〔実施例2〕不飽和ポリエステル樹脂に代えて合成例2で得られたビニルエステル樹脂（VE-1）を使用し、撹拌剤としてターレン72000-20（共栄社化学（株）製）2部を使用した以外は、実施例1と同様の操作を行い、照射時間20分で裏面まで硬化した厚さ10mmの硬化物を得た。硬化物のパーコール硬度（タイプ934-1を使用）、強度をJ I S K 6911に準じて測定した。またこの光硬化性複合材料は、24℃の暗所環境下で3ヶ月放置しても安定であり、初期と同様の硬化性を示した。それらの結果を表2に示した。

【0032】〔実施例3〕実施例1で使用した光硬化性樹脂組成物101.6部に、さらに水酸化アルミニウム（昭和電工（株）製、ハイジライトH-320）30部を混合添加した光硬化性複合材料を使用して、実施例1と同様の操作を行い、照射時間20分で裏面まで硬化した厚さ10mmの硬化物を得た。硬化物のパーコール硬度（タイプ934-1を使用）、強度をJ I S K 6911に準じて測定した。またこの光硬化性複合材料は、24℃の暗所環境下で3ヶ月放置しても安定であり、初期と同様の硬化性を示した。それらの結果を表2に示した。

【0033】〔実施例4〕実施例2で使用した光硬化性樹脂組成物101.6部に、さらに水酸化アルミニウム（昭和電工（株）製、ハイジライトH-320）30部を混合添加した光硬化性複合材料を使用して、実施例2と同様の操作を行い、照射時間25分で裏面まで硬化した厚さ10mmの硬化物を得た。硬化物のパーコール硬度（タイプ934-1を使用）、強度、3ヶ月での暗所保存安定性の測定結果を表2に示した。3ヶ月後の光硬化

性は初期と同様であった。

【0034】〔比較例1〕実施例1の光重合開始剤を、紫外線重合開始剤ダロキュア1173（日本チバガイギー社製）5部に代えた光硬化性樹脂組成物を、実施例1と同様にフェルト様織物にローラーを用いて含浸、脱泡させ、ポリウレタン被覆面から30cmの距離で2KWの超高圧水冷式水銀ランプ（ハイドロキュア2000、（株）オーク製作所製）で照射したが、20分照射後も硬化は表面のみであり、フェルトの内部、裏面は未硬化のままであった。そのため、硬化物の硬度、強度は測定できなかった。またこの光硬化性複合材料の24℃での暗所保存安定性は、3ヶ月以上であり、保存後の硬化性も初期と同様であった。それらの結果を表2に示した。

【0035】〔比較例2〕実施例2の光重合開始剤を、紫外線重合開始剤ダロキュア1173（日本チバガイギー社製）5部に代えた光硬化性樹脂組成物を、実施例2と同様にフェルト様織物にローラーを用いて含浸、脱泡させ、ポリウレタン被覆面から30cmの距離で2KWの超高圧水冷式水銀ランプ（ハイドロキュア2000、（株）オーク製作所製）で照射したが、25分照射後も硬化は表面のみであり、フェルトの内部、裏面は未硬化のままであった。そのため、硬化物の硬度、強度は測定できなかった。またこの光硬化性複合材料の24℃での暗所保存安定性は、3ヶ月以上であり、保存後の硬化性も初期と同様であった。それらの結果を表2に示した。

【0036】〔比較例3〕実施例3で使用した光重合開始剤に代えて、有機過酸化化合物パーカドックス16（化薬アクソ社製）1.0部、カヤブチルB（化薬アクソ社製）0.5部を熱重合開始剤とする熱硬化性樹脂組成物を、実施例1と同様に、フェルト様織物に含浸した熱硬化性複合材料の周囲を密封して、熱湯中で55℃で1時間、65℃で1時間、次いで85℃で5時間硬化させた。硬化物のパーコール硬度（タイプ934-1を使用）、強度を測定した。硬化を完全に行うには、段階昇温と長時間の硬化時間が必要であった。またこの熱硬化性複合材料の24℃での保存安定性は、3日であった。それらの測定結果を表2に示した。

【0037】〔比較例4〕実施例4で使用した光重合開始剤に代えて、有機過酸化化合物パーカドックス16（化薬アクソ社製）1.0部、カヤブチルB（化薬アクソ社製）0.5部を熱重合開始剤とする熱硬化性樹脂組成物を、実施例1と同様に、フェルト様織物に含浸した熱硬化性複合材料の周囲を密封して、熱湯中で55℃で1時間、65℃で1時間、次いで85℃で5時間硬化させた。硬化物のパーコール硬度（タイプ934-1を使用）、強度を測定した。硬化を完全に行うには、段階昇温と長時間の硬化時間が必要であった。またこの熱硬化性複合材料の24℃での保存安定性は、3日であった。それらの測定結果を表2に示した。

【0038】

【表 2】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
不飽和ポリエステル樹脂 UP-1	100	—	100	—	100	—	100	—
ビニルエステル樹脂 VE-1	—	100	—	100	—	100	—	100
光重合開始剤 IRB	0.1	0.1	0.1	0.1	—	—	—	—
光重合開始剤 P3B	0.5	0.5	0.5	0.5	—	—	—	—
光重合開始剤 BIm	0.5	0.5	0.5	0.5	—	—	—	—
光重合開始剤 MBT	0.5	0.5	0.5	0.5	—	—	—	—
紫外線光重合開始剤 (934-1173)	—	—	—	—	5.0	5.0	—	—
有機過酸化物 (トガツ16)	—	—	—	—	—	—	1.0	1.0
有機過酸化物 (サガRB)	—	—	—	—	—	—	0.5	0.5
水酸化アルミニウム (N77HTH-32)	—	—	30	30	—	—	30	30
光重合による硬化の有無	硬化	硬化	硬化	硬化	表面のみ硬化	表面のみ硬化	—	—
シエラライフ (24℃)	3ヶ月<	3ヶ月<	3ヶ月<	3ヶ月<	3ヶ月<	3ヶ月<	<10日	<10日
引張強度 (MPa)	36	41	31	35	測定不能	測定不能	33	42
引張弾性率 (GPa)	3.1	3.0	4.0	3.9	測定不能	測定不能	3.2	4.1
曲げ強度 (MPa)	61	73	46	57	測定不能	測定不能	64	79
曲げ弾性率 (GPa)	3.05	2.7	4.0	3.5	測定不能	測定不能	3.2	3.0
バーコル硬度 (934-1)	38	33	40	36	測定不能	測定不能	40	36

(注) IRB: 1, 1, 5, 5-チトラキス (p-ジメチルアミノフェニル) -2, 4-ベンタジエニル・トリフェニルプロピルボレート

P3B: テトラプロピルアンモニウム・トリフェニルプロピルボレート

BIm: 2, 2'-ビス (6-クロロフェニル) -4, 5, 4', 5'-チトラフェニル-1, 2'-ビイミダゾール

MBT: 2-メルカプトベンズスチレン

【0039】

【発明の効果】本発明の管状成形体内面の被覆方法に使用する光硬化性複合材料組成物は、製造が容易であり、充填材や補強材の種類や配合量についての制限が少なく、貯蔵安定性に優れ、被覆層の厚さの厚いものも製造が容易である。施工に際しては、熱を使用しないで済むので熱媒体や熱源あるいは熱の均一化させるため補助設備が不要であり、被覆すべきパイプの材質を問わない

し、またパイプの口径が小口径であっても、大口径であっても問題なく、内面を樹脂コーティングすべき管状成形体の内面コーティングが容易にできる。さらには敷設済のパイプラインの補修にも使用でき、パイプラインの耐食性の向上、強度の改善に極めて効果のある被覆を行うことができる。

【表 1】

番号	構造	λ_{max} (TMPT)
1		820 nm
2		830 nm
3		822 nm
4		768 nm
5		748 nm
6		785 nm
7		828 nm

【表1】

前頁より続き

号	構 造	λ_{max} (TMPT)
8		787 nm
9		819 nm
10		1080 nm

λ は吸収波長を表わす。Ph はフェニル基を表わす。

TMPT はトリメチロールプロバントリメタクリレートを表わす。

フロントページの続き

(72)発明者 今井 恒雄

群馬県前橋市小坂小町221